

Bibliographic Information

Manufacture of bisphenol A with excellent thermal stability. Furukawa, Toshihiko; Sakura, Katsuhiko; Matsui, Yoshiaki; Maruyama, Toshikazu; Morya, Nobuo; Suda, Nobuyuki; Shimoda, Keiji; Nomura, Makoto. (Shinnittetsu Kagaku, Japan; Chiyoda Chem Eng Construct Co). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1994), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 06025045 A2 19940201 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 92-283478 19920930. Priority: JP 92-126774 19920420. CAN 120:324418 AN 1994:324418 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R)

Patent Family Information

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 06025045 | A2 | 19940201 | JP 1992-283478 | 19920930 |
| JP 3181110 | B2 | 20010703 | | |

Priority Application

JP 1992-126774 A1 19920420

Abstract

Thermally stable bisphenol A (I) is manufd. by treating impurity-contg. I at 185-220° for 5-60 min in O-free atm., dissolving it in PhOH, pptg. the resulting I-PhOH adducts with cooling, and removing PhOH from the adducts. Thus, melting 55 g com. I at 190° with blowing N, treating for 30 min, adding 165 g PhOH at 80°, pptg. I-PhOH adduct at 50°, washing it with PhOH, heating, and removing PhOH at 170° and 3 torr gave purified I showing APHA 5 initially, 20 after 2 h at 170°, and 35-40 after 6 h at 170°.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-25045

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 7 C 39/16
37/84

識別記号
9159-4H
9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-283478
(22) 出願日 平成4年(1992)9月30日
(31) 優先権主張番号 特願平4-126774
(32) 優先日 平4(1992)4月20日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都中央区銀座5丁目13番16号
(71) 出願人 000003285
千代田化工建設株式会社
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番
1号
(72) 発明者 古川 傑彦
福岡県北九州市小倉北区白萩町2-14
(72) 発明者 佐倉 克彦
福岡県北九州市小倉北区中井2-13-3
(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 热安定性の優れたビスフェノールAの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加熱したときの着色が少ない、熱安定性に優れたビスフェノールAを得ることにある。

【構成】 不純物を含むビスフェノールAを、フェノールの存在下又は不存在下、185~220℃の温度で、酸素ガスが存在しない雰囲気下で、5~60分間熱処理したのち、フェノールが不足するときはフェノールを添加し、フェノールに溶解させ、次いで、これを冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、その後、付加物からフェノールを分離除去して熱安定性が改良されたビスフェノールAを製造する。

【効果】 加熱したときの着色が少ない熱安定性に優れたビスフェノールAを得ることできる。このビスフェノールAは色相が優れるため、色相について要求の厳しいポリカーボネート製造用原料等として有利に使用することができます。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物を含むビスフェノールAを、185～220℃の温度で、酸素ガスが存在しない雰囲気下で、5～60分間熱処理したのち、フェノールに溶解させ、次いでこれを冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、その後、付加物からフェノールを分離除去することを特徴とする熱安定性の優れたビスフェノールAの製造方法。

【請求項2】 不純物を含むビスフェノールAとフェノールの混合物を、185～220℃の温度で、酸素ガスが存在しない雰囲気下に、5～60分間熱処理したのち、必要によりフェノールを添加し、これを冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、その後、付加物からフェノールを分離除去することを特徴とする熱安定性の優れたビスフェノールAの製造方法。

【請求項3】 酸素濃度が0.1容量%以下の雰囲気で熱処理する請求項1又は2記載の熱安定性の優れたビスフェノールAの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱安定性の優れたビスフェノールAの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ビスフェノールA、すなわち2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンは、常温固体の化合物であり、通常無色又は白色の結晶である。ビスフェノールAはポリカーボネート等のポリマー原料として使用されることが多いため、不純物量が少ないとのみならず、着色がないなどの色相が優れていることが要求されている。そのため、ポリマー用ビスフェノールAの製造に当たっては、反応で副生する不純物等を減少させるに低沸点溶媒を使用した晶析精製法を用いるなどして、極力高温にさらさないようにしてビスフェノールAの着色を押さえてきた。しかし、このような方法では、着色性の微量不純物が残り、加熱したとき着色が発生したり、あるいはポリカーボネート製造工程でアルカリ溶液にビスフェノールAを溶解したとき着色したりして、光学用ポリカーボネートの製造原料等として使用できない問題があった。

【0003】 特公昭47-43937号公報は、ビスフェノールAにチオグリコール酸等の酸を用いて処理することにより、脱色する方法が記載されている。また、特公昭37-10788号公報では、ビスフェノールAの分解を促進すると考えられる微量の不純物、特に塩基性物質を除くためにリン酸アルカリ土類金属塩等を添加する方法が記載されている。しかしながら、いずれも処理が複雑であるだけでなく、酸や塩などが不純物として残るおそれもある。

【0004】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】 本発明は加熱したとき着色が生じ難い、熱安定性の優れたビスフェノールAを製造することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、加熱したとき生ずる着色の原因について検討し、これらは加熱時にビスフェノールAの熱分解生成物あるいは微量の着色性不純物が酸素と反応して着色することが原因であると推定すると共に、従来の常識に反して予め、酸素ガスの存在しない雰囲気下で200℃前後の高温で、特定の条件で熱処理を行い、その後、晶析精製を行えば、これらの不純物が除去又は非着色性化合物に変化して着色を防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は 不純物を含むビスフェノールAを、フェノールの存在下又は不存在下、185～220℃の温度で、酸素ガスが存在しない雰囲気下で、5～60分間熱処理したのち、フェノールが不足するときはこれを添加し、フェノールに溶解させ、次いで、これを冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、その後、付加物からフェノールを分離除去して熱安定性が改良されたビスフェノールAを製造する方法である。

【0007】 ビスフェノールAは、アセトンと過剰量のフェノールを塩酸、酸性陽イオン交換樹脂等の酸性触媒の存在下に反応させることにより得られる。この反応混合物からビスフェノールAを回収する方法の一つは、反応混合物から水及び/又は触媒を除去したのち、これを冷却してビスフェノールAとフェノールのアダクトを析出させ、この結晶を母液と分離し、次いで脱フェノール処理してビスフェノールAを回収する方法である。このような方法で得られるビスフェノールAは、微量の不純物を含んでおり、熱安定性が劣るものがある。また、ビスフェノールAの製造工程の中間段階で得られるビスフェノールA又はビスフェノールAとフェノールの付加物等のビスフェノールAとフェノールの混合物もフェノール以外の微量の不純物を含んでいる。不純物の量は、製造条件等によって異なるが、通常、数百ppm～数万ppmの範囲であるが、本発明の対象として好ましいものは、1,000～10,000ppm程度の不純物を含むビスフェノールA又はビスフェノールAとフェノールの混合物である。なお、本発明でいうビスフェノールA又はビスフェノールAとフェノールの混合物は、付加物を含む。このようなビスフェノールA又は混合物は市販品であっても、中間製品であってもよい。

【0008】 本発明でいう熱安定性は、溶融色加熱安定性で代表され、加熱時に生ずる着色の程度で評価することができる。したがって、熱安定性の優れたビスフェノールAは、加熱しても着色が少ないということができ、これは一般的にはハーゼン色数(APHA)で表すことができる。なお、この着色はビスフェノールA中の

3

不純物から直接生ずるものであっても、不純物がビスフェノールAと反応等をして間接的に生ずるものであってもよいが、不純物が酸化して生ずると考えられる着色の防止に本発明の製造方法は特に有効である。

【0009】ビスフェノールA又はビスフェノールAとフェノールの混合物の熱処理は、185~220℃の溶融条件下、酸素ガスが実質的に存在しない雰囲気下、具体的には雰囲気中の酸素濃度1容量%以下、好ましくは0.1容量%以下で行う。温度が185℃未満では、熱安定性の効果は少なく、220℃を越えるとビスフェノールAの熱分解が生ずる。酸素ガスが存在すると、熱処理中に着色が生ずる。この熱処理は空気が入り込まない容器中で行なうことが好ましく、時間は5~60分間が適当である。長時間では、ビスフェノールAの分解が生じ、短時間では効果が少ない。また、この熱処理を、ビスフェノールAとフェノールの混合物について行なう場合、フェノールの量は任意であるが、ビスフェノールAと等モル以上であれば、次に行なう晶析の際、フェノールを追加することなく行なうことが可能となる。

【0010】熱処理後のビスフェノールA又はビスフェノールAとフェノールの混合物の熱安定性が改良されているが、より改良するため晶析精製を行う。晶析精製は、熱処理後のビスフェノールAにフェノールを加え、これを溶解させたのち、冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させることにより行う。析出した付加物の結晶は、濾過、遠心分離等により母液と分離する。この晶析精製は必要により2回以上繰り返してもよく、また、濾過、遠心分離の際、フェノール液等で洗浄することもよい。また、熱処理をビスフェノールAとフェノールの混合物について行った場合であって、フェノールがビスフェノールAに対して過剰に存在する場合は、フェノールを加える必要はないが、等モル以下のように少量である場合は追加のフェノールを添加したのち、晶析精製を行うことがよい。

【0011】分離した付加物の結晶は、フェノールを大量に含んでいるので、脱フェノール処理をする。脱フェノール処理は、公知の方法を採用することができ、例えば減圧蒸留、減圧蒸発、ストリッピング、晶析などの方法があるが、減圧蒸留又は減圧蒸発とストリッピングとの併用による脱フェノールが適當である。脱フェノールされたビスフェノールAは、そのまま又は必要により造粒され、各種の用途に使用される。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。実施例において、溶融色加熱安定性は、サンプル5.5gを170℃に加熱し、一定時間経過後の色調(A PHA; ハーゼン色数)で表す。

実施例1

表1に示す市販のビスフェノールA(市販品)5.5gを、ガラス管製の容器に入れ、真空排気、窒素置換を5~50

4

回行ったのち、窒素を吹き込みながら、酸素濃度0.1容量%以下を保持して190℃に加熱されたアルミブロックバスに入れ、溶融させ、更に30分間保持して熱処理を行った。容器をバスから取り出し、窒素を吹き込みながら常温まで冷却した。このビスフェノールAに試薬特級フェノール1.65gを加え、80℃まで加熱して溶解したのち、50℃まで冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、次いで濾過し、20gの試薬特級フェノールで洗浄した。その後、これを加熱溶解させ、真空蒸発器で170℃、3 Torrの条件でフェノールを蒸発除去して熱安定性の改良されたビスフェノールAを得た。このビスフェノールAの分析結果を表1に、加熱溶融色安定性の測定結果を表2に示す。

【0013】実施例2

熱処理を、190℃、60分間行った他は、実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示す。

実施例3

実施例1で使用した市販のビスフェノールA 5.5gと市販のフェノール2.5gを、ガラス管製の容器に入れ、窒素を吹き込みながら、アルミブロックバスに入れ、125℃に加熱溶解した。その後、窒素を吹き込みながら190℃で、30分間保持して熱処理を行った。その後、実施例1と同様にして冷却したのち、試薬特級フェノール1.45gを加え、80℃まで加熱して溶解したのち、50℃まで冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、次いで濾過し、20gの試薬特級フェノールで洗浄した。その後、実施例1と同様にして脱フェノールして熱安定性の改良されたビスフェノールAを得た。結果を表1及び表2に示す。

【0014】比較例1

実施例1で使用した市販のビスフェノールA 5.5gに試薬特級フェノール1.65gを加え、80℃まで加熱して溶解したのち、50℃まで冷却してビスフェノールAとフェノールの付加物の結晶を析出させ、次いで濾過し、20gの試薬特級フェノールで洗浄した。その後、実施例1と同様にして脱フェノールしてビスフェノールAを得た。結果を表1及び表2に示す。

【0015】比較例2

熱処理を、190℃、90分間行った他は、実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示す。

比較例3

熱処理を、230℃、30分間行った他は、実施例1と同様に行った。結果を表1及び表2に示す。

比較例4

熱処理を、170℃、30分間行った他は、実施例3と同様に行った。結果を表1及び表2に示す。

【0016】

【表1】

| | BPA | 異性体 | PhOH | CD | TP | CU |
|-------|--------|-----|------|-----|----|----|
| 市販品 | 998160 | 821 | 6 | 284 | 35 | 32 |
| 実施例 1 | 999178 | 41 | 90 | 21 | 5 | 10 |
| " 2 | 999160 | 45 | 95 | 25 | 6 | 12 |
| " 3 | 999218 | 38 | 88 | 15 | 4 | 14 |
| 比較例 1 | 999205 | 43 | 92 | 11 | 4 | 11 |
| " 2 | 999148 | 53 | 88 | 41 | 10 | 15 |
| " 3 | 998884 | 120 | 92 | 187 | 28 | 12 |
| " 4 | 999208 | 36 | 92 | 12 | 3 | 10 |

注) 単位: wt. ppm、BPA : ビスフェノールA、
 异性体 : ビスフェノールA異性体、PhOH : フェノール、
 CD : イソプロペニルフェノールの環状2量体、
 TP : トリスフェノール類、CU : クロマン類。

【0017】

20【表2】

| | ハーゼン色数 | | | |
|-------|--------|-------|-------|---------|
| | 0時間 | 2時間 | 4時間 | 6時間 |
| 実施例 1 | 5 | 20 | 30~35 | 35~40 |
| " 2 | 5 ~10 | 20~25 | 35 | 35~40 |
| " 3 | 5 | 15~20 | 30 | 35 |
| 比較例 1 | 5 | 25 | 40 | 60 |
| " 2 | 15 | 35 | 50 | 55 |
| " 3 | 30 | 50 | 80 | 100~200 |
| " 4 | 5 | 20~25 | 35 | 50~60 |

【0018】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、加熱したときの着色が少ない、熱安定性に優れたビスフェノールA

を得ることできる。このビスフェノールAは色相が優れるため、色相について要求の厳しいポリカーボネート製造用原料等として有利に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松井 義昭

福岡県北九州市小倉北区中井2-4-6

(72)発明者 丸山 利和

福岡県北九州市小倉北区中井2-4-3

(72)発明者 守屋 信男

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号、千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 須田 信幸

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号、千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 下田 啓二

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号、千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 野村 誠
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番
1号、千代田化工建設株式会社内